

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001151916 A**

(43) Date of publication of application: **05.06.01**

(51) Int. Cl

**C08J 7/06**  
**B32B 15/08**  
**C08K 3/22**  
**C08K 3/36**  
**C08L 79/08**  
**H05K 1/03**  
**H05K 1/09**  
**H05K 3/38**

(21) Application number: **11339675**

(22) Date of filing: **30.11.99**

(71) Applicant: **OJI PAPER CO LTD**

(72) Inventor: **YAMADA HIROYUKI**  
**TATENO KATSUTAKA**

**(54) FILM FOR FLEXIBLE PRINT WIRING**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a film for flexible print wiring exhibiting very firm adhesion between a polyimide film as a substrate and a copper thin film and formation of a fine pattern by etching.

**SOLUTION:** The film for flexible print wiring is obtained by subjecting at least one side of the polyimide film

containing 0.01-2 wt.%, based on the film, of aluminum oxide or silicon dioxide in the film to a plasma treatment, forming thereon a copper thin film having a film thickness of 50-5,000 nm by an ion-plating method by a pressure gradient type discharge and further forming on the copper thin film a film of copper by an electrolytic plating method.

**COPYRIGHT: (C)2001,JPO**

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-151916

(P2001-151916A)

(43)公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 J 7/06	CFG	C 0 8 J 7/06	CFGA 4 E 3 5 1
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	R 4 F 0 0 6
			J 4 F 1 0 0
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	4 J 0 0 2
3/36		3/36	5 E 3 4 3
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-339675

(22)出願日 平成11年11月30日(1999. 11. 30)

(71)出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72)発明者 山田 博之

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製  
紙株式会社東雲研究センター内

(72)発明者 館野 克孝

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製  
紙株式会社東雲研究センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フレキシブルプリント配線用フィルム

(57)【要約】

【課題】基材のポリイミドフィルムと銅薄膜の密着性が非常に強固で、エッチングによるファインパターン形成が可能なフレキシブルプリント配線用フィルムを提供する。

【解決手段】フィルム中に酸化アルミニウムまたは二酸化ケイ素をフィルムの0.01~2重量%含むポリイミドフィルムの少なくとも片面にプラズマ処理を行った後、その上に圧力勾配型放電によるイオンプレーティング法により、膜厚が50nm~5000nmの銅薄膜を形成し、さらにその銅薄膜上に電解メッキ法にて銅を成膜してなるものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリイミドフィルムの少なくとも片面に、膜厚が50nm～5000nmの銅薄膜を形成し、さらにその銅薄膜上に電解メッキ法にて銅が成膜されたフレキシブルプリント配線用フィルムにおいて、該ポリイミドフィルム中に酸化アルミニウムまたは二酸化ケイ素が0.01～2重量%含まれることを特徴とするフレキシブルプリント配線用フィルム。

【請求項2】前記銅薄膜層が、ポリイミドフィルムの少なくとも片面に、プラズマ処理を行った後、圧力勾配型放電によるイオンプレーティング法により連続的に作成された銅薄膜であり、その銅薄膜の結晶格子面指数 $\langle 200 \rangle / \langle 111 \rangle$ でのX線相対強度比が0.37～0.46であることを特徴とする請求項1記載のフレキシブルプリント配線用フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、携帯電話、PDA(パーソナル・デジタル・アシスタント)、ノートブック型パソコンなどの携帯型機器の電子回路に利用されるフレキシブルプリント配線用フィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】現在、携帯型電子機器に使用されるフレキシブル銅張積層板は、ポリイミドやポリエステルフィルムの表面に銅箔を接着剤にて接着させた材料が主流である。近年、携帯型電子機器は小型軽量化・高機能化され、その内部の電子回路は高密度化されている。そのような状況においては、線幅40 $\mu$ m以下といったファインパターン化が要求され、またベアチップ実装に対するニーズも高まっている。従来のプラスチックフィルムに銅箔を貼り合わせたフィルムでは、接着剤の耐熱性向上や銅箔の薄化による細線化などの対応を取っているが、軽量化・高機能化には十分でなく、接着剤に起因する寸法精度の低下や電気特性の低下などの問題がある。

【0003】また、銅箔の薄化(厚み10 $\mu$ m以下)によるファインパターン形成方法では、基板フィルムとの貼り合わせ工程内でのハンドリングが難しく、取り扱い中のしわの発生が問題となる。また、特殊なプロセスを採用したアルミ支持体付きの薄い銅箔を電着させ、基板フィルムと貼り合わせ、回路パターンをプリントする前にアルミ支持体をエッチングなどにより除去する方法もあるが、非常に工程が煩雑となり、製造コストがかかる問題もある。

【0004】その対策として真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、銅メッキ法にて、基板フィルム上に直接銅を成膜する方法が検討されている。しかしながら、必要な厚み5～10 $\mu$ mとするのに時間がかかることと密着強度が十分でない。また、蒸着/メッキ法により、基板フィルム上に銅を成膜する方法が検討されているが、メッキの際に酸処理を行うため、下地

の蒸着膜が剥離したりする問題がある。また、特公昭57-33718号公報には、ニッケル、コバルト、パラジウム等の金属を蒸着後に更に銅を蒸着して密着性が改善できることが提唱されているが、電解銅メッキを行った後に過飽和水蒸気のオートクレーブ中に静置した場合、銅蒸着膜と銅メッキ膜の界面で剥離する等の問題がある。また、特開平8-330728号公報には、フィルム中に銅をフィルム中の0.02～1重量%含有するポリイミドフィルムにクロム、クロム合金などを蒸着後その上に銅蒸着を行うことが提案されているが、ポリイミドフィルムに導電性の銅を添加することで絶縁性が低下し、また、銅蒸着のためのアンカー蒸着層が必要になり、またエッチング効率も悪くなる問題がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような従来技術の問題点を解決しようとするものであり、フィルム中に酸化アルミニウムまたは二酸化ケイ素を含むポリイミドフィルムを所定条件にてプラズマ処理し、その上にイオンプレーティング法にて銅薄膜を成膜後、電解メッキ法にて銅膜を成膜することにより、密着性が非常に強固でエッチングによるファインパターン化が可能なフレキシブルプリント配線フィルムを提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

【0006】本発明のフレキシブルプリント配線フィルムは、以下の各技術事項によって、上記のような課題を解決した。

(1) ポリイミドフィルムの少なくとも片面に、膜厚が50nm～5000nmの銅薄膜を形成し、さらにその銅薄膜上に電解メッキ法にて銅が成膜されたフレキシブルプリント配線用フィルムにおいて、該ポリイミドフィルム中に酸化アルミニウムまたは二酸化ケイ素が0.01～2重量%含まれることを特徴とするフレキシブルプリント配線用フィルム。

【0007】(2) 前記銅薄膜層が、ポリイミドフィルムの少なくとも片面に、プラズマ処理を行った後、圧力勾配型放電によるイオンプレーティング法により連続的に作成された銅薄膜であり、その銅薄膜の結晶格子面指数 $\langle 200 \rangle / \langle 111 \rangle$ でのX線相対強度比が0.37～0.46であることを特徴とする前項(1)記載のフレキシブルプリント配線用フィルム。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明で使用するポリイミドフィルムとしては、カプトン(東レ・デンプン(株))、ユーピレックス(宇部興産(株))、アピカル(鐘淵化学工業(株))などの商品名として市場で入手できるフィルムを有効に用いることができる。通常は、芳香族四塩基酸と芳香族ジアミンとを極性溶媒中にて反応させ、ポリイミド酸フィルムを生成し、さらに熱的または化学的に脱水イミド化することにより得られる。

【0009】芳香族四塩基酸としては、ピロメリット酸二無水物、ピフェニルテトラカルボン酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、オキシジフタル酸無水物、ハイドロフランジフタル酸無水物などがあり、芳香族ジアミンとしては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、パラフェニレンジアミン、ジメチルベンジジン、ジアミノジフェニルメタン、トルイレンジアミン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、メトキシジアミノベンゼン、p, p'-アミノフェノキシベンゼン、p, m'-アミノフェノキシベンゼン、m, p'-アミノフェノキシベンゼン、m, m'-アミノフェノキシベンゼンなどがある。

【0010】極性溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどがある。製膜は、この溶液を流延・溶媒除去しつつ加熱して、閉環脱水反応させて行う。これら一連の工程は連続的で、閉環も低温から400℃以上の高温まで数段階の炉を通過することで、短時間で行われる。フィルムの厚さは、必要に応じて適宜の厚さのものを使用すれば良く、25μm~125μmのものが使用される。また、必要に応じて、ポリイミドフィルムの少なくとも片面に公知のアンカーコート処理が施されたものでも構わない。

【0011】本発明では、芳香族四塩基酸と芳香族ジアミンからなる樹脂中に含有する酸化アルミニウムまたは二酸化ケイ素は、粒子径が0.1~5μmで0.01~2重量%の範囲のものである。望ましくは、0.1~1重量%の範囲ものが好適である。0.01重量%未満では、密着性が悪く好ましくない。また、2重量%を超えた場合には、加工性が劣るため好ましくない。製膜は、ポリイミドフィルム製膜時に酸化アルミニウムまたは二酸化ケイ素を添加して作成するかまたはポリイミドフィルム製膜後ポリイミドフィルム上に酸化アルミニウムまたは二酸化ケイ素を含む溶液を少なくとも片面に塗工することにより、溶媒を除去しつつ加熱して、閉環脱水反応させて行う。

【0012】本発明においては、上記したポリイミドフィルムの表面が、プラズマ処理される。プラズマ処理にあたっては、真空容器内で減圧雰囲気下において無機系のガスを導入し、内部電極に高周波電圧を印加し、放電させる事によって生じたプラズマ（イオン、電子、励起分子、ラジカル、紫外光等）をフィルムの表面に衝突させる事によって行う。表面処理を行う装置としては、真空容器内に誘導結合型電極または容量結合型電極を設け、マッチングボックスを介して、高周波電源に接続されているものが好適である。この処理は、バッチ式、連続式いずれによっても良い。

【0013】本発明において、ポリイミドフィルムの表面に対するプラズマ処理は、0.01~5Paの減圧雰囲気下で行う。雰囲気圧が0.01Paより低い時は、

ポリイミドフィルムからの脱ガスの影響で圧力が変動しやすく、また、5Paを超える時は、放電が不安定となるので好ましくない。放電電力は、0.1~10W/cm<sup>2</sup>の範囲内とするのが一般的である。処理時間は、1~600秒の程度とする。高周波電源としては、通常数百kHz~数十MHzの周波数のものを用いる。たとえば、実用上、13.56MHzの電源を用いるのが好適である。プラズマ処理の雰囲気ガスとしては、種々の気体を用いることができるが、アルゴン、ヘリウム、酸素、窒素、炭酸ガス等が好ましい。

【0014】本発明において、銅薄膜の形成方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの物理的気相成膜法が採用できる。なかでも特に、イオンプレーティング法が基材フィルムとの密着性や結晶性の面で優れているので、最も好ましい。特に、銅薄膜は、基材との密着性も重要であることから、陰極と陽極の間に中間電極を設けて、陰極側の真空度と陽極側の真空度との間に圧力勾配をもたせて行う圧力勾配型放電方式によるイオンプレーティング法は、銅薄膜と基材の密着性が極めて強いのみならず、成膜材料の蒸発量が多く、従来の真空蒸着法やスパッタリング法に比べてイオン化効率が高く、大面積での加工で数十倍~数百倍の成膜速度が得られるため生産性が高く、低温成膜できるためフィルムであっても厚膜の作成が可能であり、好ましい。

【0015】本発明で用いられる銅は、純度99.9%の無酸素銅を蒸発材料として薄膜化を行う。銅薄膜の厚みとしては、50nm~5000nmが好ましい。さらに好ましくは、100nm~1000nmであり、50nm未満では、電解メッキ薄膜形成の場合に処理液の酸にて蒸着膜が溶解剥離する。また、5000nm以上では、成膜時間が長くなり、生産性が悪く、熱で基材が変形カールしてくることがある。

【0016】イオンプレーティング法により、銅膜を成膜した場合、蒸着速度、キャンロール温度、プラズマビーム電流、バイアス電圧等の成膜条件によって結晶性が発現することが知られている。本発明の方法によって成膜すると、X線回折パターンで銅薄膜の結晶格子面指数<200>のピーク強度と面指数<111>のピーク強度比が0.37~0.46の範囲にある膜が生成する。相対強度比が、0.37未満では、銅メッキ前に酸処理を行った場合、浮きや剥離を生じ易い。また、0.46はバルクの銅の相対強度であり、酸処理を行っても全く問題なかった。本発明において銅メッキを行う方法としては、溶剤脱脂、アルカリ脱脂、活性化などの化学的処理を行った後に、水洗し硫酸銅メッキを行う。溶剤脱脂は、汚れが激しい場合にトリクロロエチレンなどの溶剤に浸漬または蒸気脱脂する。アルカリ脱脂は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、界面活性剤からなる50~80℃の液中に浸漬する。また、活性

化は塩酸、または硫酸に常温浸漬する。銅メッキ浴は、硫酸銅浴、シアン化銅浴、ホウフッ化銅浴、ピロリン酸銅浴などに分類されるが、費用が安く、かつ管理が簡単であることから、硫酸銅浴が広く用いられている。

【0017】

【実施例】以下の実施例および比較例においては、特にことわらない限り、部は重量部を、%は重量%を意味するものとする。

【0018】なお実施例および比較例で得られた銅薄膜の評価は以下のようにして行った。

a. 膜厚

銅蒸着膜の膜厚は日立製作所社製、走査型電子顕微鏡（S-510型）で撮影した断面写真より計測した。

b. 銅薄膜のX線相対強度

（株）リガク製X線回折装置（RINT2000）を用いて、X線回折パターンで $2\theta = 42 \sim 53^\circ$ の走査範囲に存在する結晶格子面指数 $<200>$ のピーク強度と面指数 $<111>$ のピーク強度の比を測定する。

【0019】c. 銅薄膜の耐薬品性

銅蒸着したサンプルをトリクロロエチレンに5分間浸漬後、水洗し、2規定の水酸化ナトリウム水溶液に5分間浸漬する。その後、水洗し、2規定の塩酸水溶液に5分間浸漬後水洗する。110℃で10分間乾燥後、銅薄膜をJISK5400に基づき、クロスカット法により、セロテープ剥離を行い、付着状況を目視により観察した。評価方法としては、1mm角の100柵目中、剥がれが全くないものを○、剥がれた面積が35%未満のものを△、剥がれた面積が35%以上のものを×とした。

d. 銅メッキ膜の密着性

銅メッキしたサンプルを121℃、圧力2Kg/cm<sup>2</sup>の過飽和水蒸気のオートクレーブ中で24時間静置後の銅膜面の表面観察を行った。その後、2規定塩酸水溶液に5分間浸漬後水洗する。110℃で10分間乾燥後、銅膜をJISK5400に基づき、クロスカット法により、セロテープ剥離を行い、付着状況を目視により観察した。評価方法としては、1mm角の100柵目中、剥がれが全くないものを○、剥がれた面積が35%未満のものを△、剥がれた面積が35%以上のものを×とした。

た。

\*

	蒸発速度 (nm/秒)	銅薄膜の膜厚 (nm)	銅薄膜のX線 相対強度	銅薄膜の耐 薬品性	銅メッキ膜 の密着性
実施例1	25.0	100	0.37	○	○
実施例2	25.0	1000	0.40	○	○
実施例3	25.0	100	0.37	○	○
実施例4	1.5	100	0.41	○	○
比較例1	25.0	100	0.37	×	×
比較例2	25.0	100	0.32	×	×
比較例3	25.0	100	0.30	×	×
比較例4	25.0	40	0.35	○	×

【0026】表1から明らかなように、比較例1、比較例2、比較例3は蒸着した銅薄膜の耐薬品性が悪い。特

に、塩酸浸漬でエッジ部に浮きを生じた。比較例 4 は、銅薄膜の耐薬品性は問題なかったが、銅メッキ後の密着性評価で銅薄膜と銅メッキ膜の界面で剥離を生じた。これらの比較例に対し、本発明の実施例 1～4 は、銅薄膜の耐薬品性および銅メッキ膜の密着性とも良好であり、塩化第二鉄水溶液によるエッチングにて線幅 40 μm のファインパターン形成が可能であった。

【0027】

【発明の効果】本発明により得られるフレキシブルプ

ント配線用フィルムは、酸化アルミニウムまたは二酸化ケイ素を 0.01～2 重量%含有するポリイミドフィルムの少なくとも片面をプラズマ処理後、その表面に圧力勾配型放電によるイオンプレーティング法により、X線回折パターンの面指数<200>/<111>のX線相対強度比が0.37～0.46の銅薄膜を膜厚50nm～5000nmで形成したことにより、ポリイミドフィルムとの密着性が良好でエッチングによるファインパターン形成が可能で実用上極めて有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーム (参考)
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	Z
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 N
	6 7 0		6 1 0 R
1/09		1/09	6 7 0 A
3/38		3/38	A

F ターム (参考) 4E351 AA04 BB01 BB32 BB33 CC02  
CC03 CC21 DD04  
4F006 AA39 AA55 AB73 BA07 CA08  
DA00 DA01 EA03  
4F100 AA19B AA19H AA20B AA20H  
AB17A AB17C AB17D AB33A  
AB33C AK49B BA04 BA07  
CA23B EH66A EH66C EH71D  
EJ61B GB43 JK06 JL01  
YY00B  
4J002 CM041 DE146 DJ016 FD016  
GF00 GQ00 GQ02  
5E343 AA18 AA33 BB24 CC78 DD23  
DD24 DD25 DD43 EE36 GG02  
GG08